

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2001年11月29日 (29.11.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/90207 A1

(51)国際特許分類⁷: C08F 297/04, C08L 53/02, 25/04, C08K 5/105, 5/3475

(21)国際出願番号: PCT/JP01/04409

(22)国際出願日: 2001年5月25日 (25.05.2001)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2000-154238 2000年5月25日 (25.05.2000) JP
特願2000-248263 2000年8月18日 (18.08.2000) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka (JP).

(72)発明者: および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 星 進 (HOSHI, Susumu) [JP/JP]; 〒246-0035 神奈川県横浜市瀬谷区下瀬谷3-32-20 Kanagawa (JP). 山浦幸夫 (YAMAURA, Yukio) [JP/JP]; 〒339-0037 埼玉県岩槻市浮谷79-4 Saitama (JP). 掛川純子 (KAKEGAWA, Junko) [JP/JP]; 〒210-0013 神奈川県川崎市中原区上平間296-201 Kanagawa (JP). 杉本 勉 (SUGIMOTO, Tsutomu) [JP/JP]; 〒232-0064 神奈川県横浜市南区別所3-10-33 Kanagawa (JP).

(74)代理人: 渡邊潤三 (WATANABE, Junzo); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): CN, JP, KR, US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



WO 01/90207 A1

(54) Title: BLOCK COPOLYMER AND COMPOSITION THEREOF

(54)発明の名称: ブロック共重合体及びその組成物

(57)Abstract: A block copolymer which comprises at least two polymer blocks (S) comprising units derived from a vinylaromatic hydrocarbon monomer and a polymer block (B) comprising isoprene monomer units and 1,3-butadiene monomer units, characterized in that the content of the vinylaromatic hydrocarbon monomer units is 60 to 95 wt.%, the total content of the isoprene monomer units and the 1,3-butadiene monomer units is 40 to 5 wt.%, the weight ratio of the amount of the isoprene monomer units to that of the 1,3-butadiene monomer units is from 45/55 to 97/3, and the amount of the vinylaromatic hydrocarbon monomer units contained in at least one short segment consisting of one to three vinylaromatic hydrocarbon monomer units is 0 to 30 wt.% based on the total amount of the vinylaromatic hydrocarbon monomer units contained in the copolymer.

[統葉有]



(57) 要約:

ビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する少なくとも2つの重合体ブロック (S)、及び、イソプレン単量体単位と1, 3-ブタジエン単量体単位とを含む重合体ブロック (B) を包含するブロック共重合体であって、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が60～95重量%、イソプレン単量体単位及び1, 3-ブタジエン単量体単位の含有量の合計が40～5重量%、イソプレン単量体単位の1, 3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が45/55～97/3、該共重合体中のビニル芳香族炭化水素単量体の総重量に対する、1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも1つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体の量が0～30重量%であることを特徴とするブロック共重合体が開示される。

明 細 書

ブロック共重合体及びその組成物

技術分野

本発明はブロック共重合体に関する。さらに詳しくは、本発明は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を含む少なくとも2つの重合体ブロック（S）、及びイソプレン単量体単位と1, 3-ブタジエン単量体単位とを含む重合体ブロック（B）を包含するブロック共重合体であって、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量、イソプレン単量体単位及び1, 3-ブタジエン単量体単位の合計含有量、及びイソプレン単量体単位の1, 3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が特定の範囲にあり、且つ、該ブロック共重合体に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位全量に対する1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなるショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の割合が特定の範囲にあるブロック共重合体に関する。本発明のブロック共重合体は、熱安定性に優れる（即ち、高温加熱時におけるポリマー鎖の架橋及び切断による分子量分布の変化が小さい）ので、成形時の高温条件下でもゲル化の発生を防ぐことができる。該ブロック共重合体から得られる成形品（シートなど）は、上記したように該ブロック共重合体が優れた熱安定性を

有するために、ゲル化した樹脂の塊であるフィッシュアイ (fish eye、以下屡々「FE」と略す) が少なく、さらに剛性、伸び、耐衝撃性、透明性、熱収縮特性にも優れている。したがって、本発明のブロック共重合体は、各種成形品の製造に有利に用いることができる。本発明はまた、上記のブロック共重合体とスチレン系樹脂とを特定の割合で包含してなるブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物にも関する。

従来技術

ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共にジエン単量体単位 (1, 3-ブタジエンなどに由来する単量体単位) とを含有するブロック共重合体のうち、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が比較的高いブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性などの特性を有するので、射出成形用途、押し出し成形用途 (シート、フィルムなど) などに使われている。また、上記ブロック共重合体とスチレン系重合体とを包含する組成物は、透明性及び機械特性に優れているので、シート、フィルムなどとして用いられている。

上記ブロック共重合体及び上記組成物に關し、いくつかの提案がなされている。例えば、日本国特開昭52-58788号公報 (米国特許第4, 167, 545号に対応) には、透明性と耐衝撃性を改良する目的で触媒を分割添加する方法で得られるビニル芳香族炭化水素及び1, 3-ブタジエンを

含む分岐状ブロック共重合体が記載されている。日本国特開昭53-8688号公報（米国特許第4, 120, 915号に対応）は、ビニル芳香族炭化水素を重合した後、1, 3-ブタジエンと少量のイソプレンとを逐次添加し、カップリングするという方法で、熱安定性が向上したブロック共重合体を得る試みがなされている。日本国特開平2-113007号公報は、耐衝撃性を有するブロック共重合体を得る目的で、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックとイソプレンを主体とする重合体ブロックとを含む特定構造を有するブロック共重合体を開示している。日本国特開昭58-141233号公報は、透明性や表面光沢性などの外観特性及び耐衝撃性に優れた熱可塑性重合体組成物を得る目的で、分子量の増加と共に組成分布が変化するビニル芳香族炭化水素／1, 3-ブタジエンブロック共重合体混合物（分子量が大きく異なる高分子鎖の混合物）と熱可塑性樹脂との組成物を開示している。日本国特開平4-277509号公報（米国特許第5, 227, 419号及びEP492490に対応）は、耐環境応力亀裂性を改良することを目的として、触媒を分割添加する方法によってビニル芳香族炭化水素／1, 3-ブタジエン漸変性ブロック共重合体を製造している。日本国特開平5-177777号公報は低温高速成形性、深絞り成形性の改良された剛性の高い熱可塑性樹脂（ビニル芳香族炭化水素／イソプレンブロック共重合体）製の多層シートを得る目的で、表層

に特定の弾性率を有する樹脂と該樹脂とのビカット軟化点の比が特定の範囲にある樹脂層からなる多層シートを開示している。日本国特開昭63-145314号公報（米国特許第4,939,208号及びEP270515に対応）は、優れた透明性と機械的特性を得る目的で、S-B-B/S-S構造のブロック共重合体（ただし、Sはスチレン重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、B/Sはブタジエン/スチレン共重合体ブロック）を製造している。日本国特開平7-97418号公報は、透明性と耐衝撃性を改良することを目的として、ブロック率、重合体ブロックの配置、ビニル芳香族炭化水素とブタジエンとがランダム共重合した部分のブタジエン量比率等に特徴を持たせたビニル芳香族炭化水素/ブタジエンブロック共重合体及び該ブロック共重合体の組成物を開示している。

しかしながら、上記の特許文献に記載されている、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位とを包含するブロック共重合体は、いずれも熱安定性が不十分であるため、高温加熱時にゲル化しやすい。したがって、このようなブロック共重合体から得られる成形品（シートなど）は、ゲル化した樹脂の塊であるFEが数多く発生するという問題を抱えている。例えば、ブロック共重合体を成形して得られたシートに印刷を施す場合、シートにFEがあると印刷が不良になってしまう。

発明の概要

このような状況の下で、本発明者らは、優れた熱安定性（即ち、高温加熱時におけるポリマー鎖の架橋及び切斷による分子量分布の変化が小さい）を有するために成形時のFE発生を防止することができるだけでなく、剛性、伸び、耐衝撃性、透明性、熱収縮特性に優れた成形品を製造するために有利に用いることができるブロック共重合体を開発するために、銳意研究を重ねた。その結果、意外にも、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を含む少なくとも2つの重合体ブロック（S）、及びイソプレン単量体単位と1,3-ブタジエン単量体単位とを含む重合体ブロック（B）を包含するブロック共重合体であって、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量、イソプレン単量体単位及び1,3-ブタジエン単量体単位の合計含有量、イソプレン単量体単位の1,3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が特定の範囲にあり、且つ、該ブロック共重合体に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位全量に対する1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなるショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の割合が特定の範囲にあるブロック共重合体を成形すると、FEが少ないのでなく、剛性、伸び、耐衝撃性、透明性、熱収縮特性に優れた成形品を得ることができることを見出した。この知見に基づき、本発明は完成された。

したがって、本発明の1つの目的は、F Eが少ないだけでなく、剛性、伸び、耐衝撃性、透明性、熱収縮特性に優れた成形品を製造するために有利に用いることができるブロック共重合体を提供することである。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかとなる。

発明の詳細な説明

本発明によれば、

(S) ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が少なくとも70重量%である少なくとも2つの重合体ブロック、及び

(B) 次の重合体ブロック (a)、(b) 及び (c) :

(a) イソプレン単量体単位を含有する、またはイソプレン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック、

(b) 1, 3-ブタジエン単量体単位を含有する、または1, 3-ブタジエン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック、及び

(c) イソプレン単量体単位及び1, 3-ブタジエン単量体単位を含有する、またはイソプレン単量体単

位、1,3-ブタジエン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック

但し、該重合体ブロック（a）、（b）及び（c）それぞれのビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量は70重量%未満である、

より選ばれ、

次の（B-1）～（B-5）：

（B-1）少なくとも1つの重合体ブロック（a）及び少なくとも1つの重合体ブロック（b）の組合せ、

（B-2）少なくとも1つの重合体ブロック（a）及び少なくとも1つの重合体ブロック（c）の組合せ、

（B-3）少なくとも1つの重合体ブロック（a）、少なくとも1つの重合体ブロック（b）及び少なくとも1つの重合体ブロック（c）の組合せ、

（B-4）少なくとも1つの重合体ブロック（b）及び少なくとも1つの重合体ブロック（c）の組合せ、

及び

（B-5）少なくとも1つの重合体ブロック（c）

単独

からなる群より選ばれる1つの系からなる1つまたは2つ以上の重合体ブロック

を包含するブロック共重合体であつて、

該ブロック共重合体における、ビニル芳香族炭化水素単量

体単位含有量が 60 ~ 95 重量%、イソプレン単量体単位及び 1, 3-ブタジエン単量体単位の含有量の合計が 40 ~ 5 重量% であり、

該ブロック共重合体における、イソプレン単量体単位の 1, 3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が 45 / 55 ~ 97 / 3 の範囲であり、且つ、

該ブロック共重合体に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、1 ~ 3 個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも 1 つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素単量体単位部分のショートセグメント率が 0 ~ 30 重量% であることを特徴とするブロック共重合体が提供される。

本発明の理解を容易にするために、以下、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. (S) ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が少なくとも 70 重量% である少なくとも 2 つの重合体ブロック、及び

(B) 次の重合体ブロック (a)、(b) 及び (c) :

(a) イソプレン単量体単位を含有する、またはイソプレン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック、

(b) 1, 3-ブタジエン単量体単位を含有する、
または1, 3-ブタジエン単量体単位及びビニル芳香
族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック、及
び

(c) イソプレン単量体単位及び1, 3-ブタジエ
ン単量体単位を含有する、またはイソプレン単量体単
位、1, 3-ブタジエン単量体単位及びビニル芳香族
炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック

但し、該重合体ブロック(a)、(b)及び(c)
それぞれのビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量は
70重量%未満である、

より選ばれ、

次の(B-1)～(B-5)：

(B-1) 少なくとも1つの重合体ブロック(a)
及び少なくとも1つの重合体ブロック(b)の組合せ、

(B-2) 少なくとも1つの重合体ブロック(a)
及び少なくとも1つの重合体ブロック(c)の組合せ、

(B-3) 少なくとも1つの重合体ブロック(a)、
少なくとも1つの重合体ブロック(b)及び少なくと
も1つの重合体ブロック(c)の組合せ、

(B-4) 少なくとも1つの重合体ブロック(b)
及び少なくとも1つの重合体ブロック(c)の組合せ、
及び

(B-5) 少なくとも 1 つの重合体ブロック (c)

単独

からなる群より選ばれる 1 つの系からなる 1 つまたは 2 つ以上の重合体ブロックを包含するブロック共重合体であって、

該ブロック共重合体における、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が 60 ~ 95 重量%、イソプレン単量体単位及び 1, 3-ブタジエン単量体単位の含有量の合計が 40 ~ 5 重量% であり、

該ブロック共重合体における、イソプレン単量体単位の 1, 3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が 45 / 55 ~ 97 / 3 の範囲であり、且つ、

該ブロック共重合体に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、1 ~ 3 個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも 1 つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量% で定義される、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素単量体単位部分のショートセグメント率が 0 ~ 30 重量% であることを特徴とするブロック共重合体。

2. 該重合体ブロック (B) として、(B-5) 少なくとも 1 つの重合体ブロック (c) 単独を含むことを特徴とする、前項 1 に記載のブロック共重合体。

3. 該重合体ブロック (B) として、(B-1) 少なくとも 1 つの重合体ブロック (a) 及び少なくとも 1 つの重合体ブロック (b) の組合せを含むことを特徴とする、前項 1 に記載のブロック共重合体。

4. イソプレン単量体単位の 1, 3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が 55/45 ~ 95/5 の範囲にあることを特徴とする、前項 1 に記載のブロック共重合体。

5. 該ショートセグメント率が 1 ~ 25 重量 % の範囲であることを特徴とする、前項 1 に記載のブロック共重合体。

6. 線状ブロック共重合体であることを特徴とする、前項 1 に記載のブロック共重合体。

7. 前項 1 ~ 6 のいずれかに記載のブロック共重合体 100 重量部と、2 - [1 - (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル) エチル] - 4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、2 - *t*-ブチル-6 - (3 - *t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2, 4-ビス [(オクチルチオ) メチル] - 0-クレゾールからなる群より選ばれる少なくとも 1

種の安定剤 0.05 ~ 3 重量部とを含有するブロック共重合体組成物。

8. 前項 1 ~ 6 のいずれかに記載のブロック共重合体 10 ~ 99 重量% とスチレン系樹脂 90 ~ 1 重量% とを含有するブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物。

9. 前項 7 に記載のブロック共重合体組成物とスチレン系樹脂とを含有するブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物であって、該ブロック共重合体組成物中の該ブロック共重合体の該スチレン系樹脂に対する重量比が、10 / 90 ~ 99 / 1 であることを特徴とする組成物。

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明において、重合体を構成する各単量体単位の命名は、該単量体単位が由来する単量体の命名に従っている。たとえば、「ビニル芳香族炭化水素単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族炭化水素を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。又、「1, 3-ブタジエン単量体単位」とは、単量体である 1, 3-ブタジエン単量体を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、1, 3-ブタジエン

単量体に由来するオレフィンの二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

本発明のブロック共重合体は、

(S) ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が少なくとも70重量%である少なくとも2つの重合体ブロック、及び

(B) 次の重合体ブロック (a)、(b) 及び (c) :

(a) イソプレン単量体単位を含有する、またはイソプレン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック、

(b) 1, 3-ブタジエン単量体単位を含有する、または1, 3-ブタジエン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック、及び

(c) イソプレン単量体単位及び1, 3-ブタジエン単量体単位を含有する、またはイソプレン単量体単位、1, 3-ブタジエン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロックより選ばれる1つまたは2つ以上の重合体ブロックを包含する。但し、上記重合体ブロック (B) は、次の (B-1) ~ (B-5) :

(B-1) 少なくとも1つの重合体ブロック (a) 及び少なくとも1つの重合体ブロック (b) の組合せ、

(B-2) 少なくとも1つの重合体ブロック(a)

及び少なくとも1つの重合体ブロック(c)の組合せ、

(B-3) 少なくとも1つの重合体ブロック(a)、

少なくとも1つの重合体ブロック(b)及び少なくとも1つの重合体ブロック(c)の組合せ、

(B-4) 少なくとも1つの重合体ブロック(b)

及び少なくとも1つの重合体ブロック(c)の組合せ、

及び

(B-5) 少なくとも1つの重合体ブロック(c)

単独

からなる群より選ばれる1つの系からなる。

本発明のブロック共重合体において、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量は60～95重量%、好ましくは65～90重量%、さらに好ましくは68～85重量%である。

また、イソプレン単量体単位及び1,3-ブタジエン単量体単位の含有量の合計は40～5重量%、好ましくは35～10重量%、さらに好ましくは32～15重量%である。

ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が60重量%未満で、イソプレン単量体単位及び1,3-ブタジエン単量体単位の含有量の合計が40重量%を超える場合は、ブロック共重合体から得られる成形品の剛性が低下するため、好ましくない。また、ビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量が95重量%を超える、イソプレン単量体単位及び1,3-ブタジエ

ン単量体単位の含有量の合計が5重量%未満である場合は、ブロック共重合体から得られる成形品の伸び、耐衝撃性が低下するため、好ましくない。

本発明のブロック共重合体において、イソプレン単量体単位の1, 3-ブタジエン単量体単位に対する重量比は45/55~97/3、好ましくは50/50~97/3、更に好ましくは55/45~95/5である。

イソプレン単量体単位の1, 3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が97/3を超える場合は、ブロック共重合体の高温加熱時に、ポリマー鎖の切断による分子量分布の変化が大きくなり（即ち、低分子量成分が増加する）、加工時の流動性が高くなりすぎるなどの不利が生じるため好ましくない。また、イソプレン単量体単位の1, 3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が45/55未満である場合は、ブロック共重合体の高温加熱時に、ポリマー鎖の架橋による分子量分布の変化が大きくなり（即ち、高分子量成分が増加する）、ゲルとなるため好ましくない。

本発明のブロック共重合体における重合体ブロック（S）は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位を少なくとも70重量%、好ましくは80重量%以上、更に好ましくは90重量%以上含有する。重合体ブロック（S）は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位以外の単量体単位を含んでいても良い。ビニル芳香族炭化水素単量体単位以外の単量体単位の例とし

ては、1,3-ブタジエン単量体単位及びイソプレン単量体単位が挙げられる。

該重合体ブロック (a)、(b) 及び (c) それぞれのビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量は70重量%未満である。好ましくは60重量%未満、更に好ましくは50重量%未満である。

該重合体ブロック (a) のイソプレン単量体単位含有量に関しては、ブロック共重合体全体として、上記の組成を有していれば特に限定はないが、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは40重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。

該重合体ブロック (b) の1,3-ブタジエン単量体単位含有量に関しては、ブロック共重合体全体として、上記の組成を有していれば特に限定はないが、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは40重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。

該重合体ブロック (c) のイソプレン単量体単位及び1,3-ブタジエン単量体単位の含有量の合計に関しては、ブロック共重合体全体として、上記の組成を有していれば特に限定はないが、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは40重量%以上、特に好ましくは50重量%以上である。なお、該重合体ブロック (c) はランダム共重合体であることが好ましい。

本発明のブロック共重合体の重合体ブロック (S) 、及び場合によって重合体ブロック (B) に用いるビニル芳香族炭化水素単量体単位の例として、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 $2,4$ -ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、 $1,1$ -ジフェニルエチレンに由来する単量体単位を挙げることができる。これらの中で、スチレンに由来する単量体単位が特に好ましい。これらは単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。

本発明のブロック共重合体に含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の総重量に対する、1～3個のビニル芳香族炭化水素単量体単位からなる少なくとも1つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素単量体単位部分のショートセグメント率は0～30重量%である。上記ショートセグメント率は、好ましくは1～25重量%である。

上記ショートセグメント率が30重量%を超える場合、ブロック共重合体の剛性が低下するため好ましくない。

上記ショートセグメント率は次の方法によって測定できる。ブロック共重合体をジクロロメタンに溶解し、オゾン(O_3)にて酸化分解した後、得られたオゾニドをジエチル

エーテル中で水素化アルミニウムリチウムにて還元し、純水で加水分解を行うことにより得られたビニル芳香族炭化水素成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）測定を行い、得られたピークの面積比を算出することにより定量する（田中貴之、佐藤寿弥、仲二見泰伸「高分子学会予稿集」29、2051頁、1980年、日本国、を参照）。

上記ショートセグメント率は、ブロック共重合体を製造する際、ビニル芳香族炭化水素単量体、イソプレン単量体、1,3-ブタジエン単量体を共重合する過程でのこれらの単量体の添加量、重合する複数の単量体の重合反応性比等を変えることによって調整することができる。具体的には、ビニル芳香族炭化水素単量体、イソプレン単量体及び1,3-ブタジエン単量体の混合物を連続的に重合系に供給して重合する方法、極性化合物あるいはランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素単量体、イソプレン単量体及び1,3-ブタジエン単量体を共重合する方法などを、単独または組み合わせて用いることによって、ショートセグメント率を調整することができる。

上記の極性化合物やランダム化剤の例として、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキル

ベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシドを挙げることができる。

本発明のブロック共重合体の例として、次の式（1）、

（2）または（3）：

（1） $S - (B - S)_n$

（2） $S - (B - S)_n - B$

（3） $B - (S - B)_{n+1}$

で表されるブロック構造を有する線状ブロック共重合体、及び次の式（4）、（5）、（6）または（7）：

（4） $[(S - B)_k]_{m+2} - X$

（5） $[(S - B)_k - S]_{m+2} - X$

（6） $[(B - S)_k]_{m+2} - X$

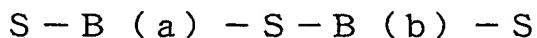
（7） $[(B - S)_k - B]_{m+2} - X$

で表されるブロック構造を有するラジアルブロック共重合体を挙げることができる。

上記式（1）～（7）において、各Sは独立にビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が70重量%以上である重合体ブロック（S）を表す。

上記式（1）～（7）において、各Bは上記の重合体ブロ

ック (B) を表す。重合体ブロック (B) が上記の系 (B-1) 、 (B-2) 、 (B-3) または (B-4) からなる場合は、上記式 (1) ~ (7) のブロック共重合体は、2種以上の異なったBブロックを有する。上記式 (1) で表されるブロック共重合体の具体例としては、上記式 (1) のブロック共重合体の重合体ブロック (B) が上記の系 (B-1) からなり、 $n = 2$ の場合、下式のような構造のブロック共重合体が挙げられる。



[式中、各 S は重合体ブロック (S) を表し、
 B (a) は、上記の重合体ブロック (a) を表し、
 B (b) は上記の重合体ブロック (b) を表す。]

上記式 (4) ~ (7) において、Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、テトラグリシジル-1、3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物等のカップリング剤の残基、または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を表す。

上記式 (1) ~ (7) において n 、 k 及び m は自然数であり、通常 1 ~ 5 である。

本発明のブロック共重合体は、公知の方法で製造することができる。例えば、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素、イソプレン及び1, 3-ブタジエンを重合することにより製造することができる。

ブロック共重合体の製造に用いる有機溶媒として、炭化水素溶媒を挙げることができる。炭化水素溶媒の例として、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、及びベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

ブロック共重合体の製造に用いる有機リチウム化合物とは、分子中に一個以上のリチウム原子を有する有機化合物、即ち有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物を意味する。有機リチウム化合物の具体例としては、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムを挙げができる。これら単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

上記の方法で本発明のブロック共重合体を製造する際の重合温度は、一般に-10～150℃、好ましくは40～120℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は10時間以内であり、特に好ましくは0.5～5時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気に置換するのが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲で単量体及び溶媒を液相に維持するのに充分な圧力の範囲である限り、特に限定されない。また、重合系内には触媒やリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する必要がある。

ブロック共重合体の成形加工性を高めるという観点からは、ブロック共重合体のメルトフローレート（以下、屢々「MFR」と記す）、通常0.1～50g/10min、好ましくは1～20g/10minである。なお、MFRはJIS K-6870に準拠し、G条件（温度200℃、荷重5Kg）で測定する。

本発明のブロック共重合体に2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ビス[〔(オクチルチオ)メチル〕-0-クレゾールからなる群から選ばれる少なくとも1種の安定剤を添加してブロック共重

合体組成物とすることにより、高温加熱時の熱安定性をさらに高めることができる。安定剤の量はブロック共重合体 100 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部、好ましくは 0.1 ~ 2 重量部である。

安定剤の量が 0.05 重量部未満である場合は、高温加熱時におけるポリマー鎖の架橋及び切断による分子量分布の変化を抑止する効果が小さい。また、3 重量部を超えて添加しても、0.05 ~ 3 重量部添加した場合以上の抑止効果はない。

本発明のブロック共重合体またはブロック共重合体組成物にスチレン系樹脂を添加してブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物とすることにより、さらに優れた剛性、伸び、耐衝撃性、透明性を有する成形品を得ることができる。

ブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物において、ブロック共重合体及びスチレン系樹脂の量は、ブロック共重合体及びスチレン系樹脂の総重量に対して、それぞれ 10 ~ 99 重量%、90 ~ 1 重量%、好ましくはそれぞれ 10 ~ 90 重量%、90 ~ 10 重量%、更に好ましくはそれぞれ 15 ~ 8.5 重量%、8.5 ~ 1.5 重量%である。

ブロック共重合体の量が 10 重量%未満でスチレン系樹脂の量が 90 重量%を超える場合は、ブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下する。また、ブロック共重合体の量が 99 重量%を超え、スチレン

系樹脂の量が1重量%未満である場合は、プロック共重合体／スチレン系樹脂組成物から得られる成形品の表面特性（滑り性、耐ブロッキング性等）や剛性等の改良効果が小さくなるため、好ましくない。

上記スチレン系樹脂としては、非ゴム変性スチレン系重合体を用いることができる。また、透明性を損なわない範囲でゴム変性ポリスチレンを用いてもよい。

非ゴム変性スチレン系重合体の例として、スチレン、 α -メチルスチレン等の α -アルキル置換スチレン、核アルキル置換スチレン、核ハロゲン置換スチレン等より選ばれる少なくとも1種のスチレン系単量体よりなる重合体、及び、上記スチレン系単量体より選ばれる少なくとも1種を50重量%以上、好ましくは70重量%以上含む、これらの単量体と共に重合可能な少なくとも1種の他の単量体との共重合体を挙げることができる。

該スチレン単量体と共に重合可能な単量体の例としては、アクリル酸及びそのエステル類〔アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸アルキル（ただし、アルキル基の炭素数は1～12）〕、メタアクリル酸及びそのエステル類〔メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル等のメタアクリル酸アルキル（ただし、アルキル基の炭素数は1～12）〕、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の α 、

β - 不飽和ジカルボン酸及びこれらのモノエステル、ジエステル類、無水物及びイミド化物（例えば無水マレイン酸、マレイミド等）を挙げることができる。

好適なスチレン系樹脂の例として、ポリスチレン、スチレン／アクリル酸n-ブチル共重合体、及びスチレン／メチルメタアクリレート共重合体を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明のブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物は、従来公知のあらゆる配合方法によって製造することができる。例えば、オープンロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶剤に溶解又は分散混合後溶剤を加熱除去する方法などによって製造することができる。

また、本発明のブロック共重合体、ブロック共重合体組成物、ブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物は、n-オクタデシル3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,

5-トリアジン等のフェノール系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部含有していてもよい。

また、本発明のブロック共重合体、ブロック共重合体組成物、ブロック共重合体/スチレン系樹脂組成物は、トリス-(ノニルフェニル)フォスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2-{[2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサ]fosfate}-N,N-ビス{2-[(2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサ]fosfate}-エタンアミン、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト等の有機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部含有していてもよい。

本発明のブロック共重合体、ブロック共重合体組成物、ブロック共重合体/スチレン系樹脂組成物には、所望により、添加剤を配合することができる。添加剤の例としては、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%以下であるビニル芳香族炭化水素/共役ジエンブロック共重合体エラストマー、ポリエチレンテレフタレート等の重合体を挙げることができる。

添加剤としてはさらに、プラスチックの配合に一般的に用いられる添加剤を用いることができる。そのような添加剤の例として、ガラス纖維、ガラスピーツ、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等の無機補強剤、有機纖維、クマロンインデン樹脂等の有機補強剤、有機パーオキサイド、無機パーオキサイド等の架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、その他の增量剤、及びこれらの混合物を挙げることができる。

本発明のブロック共重合体、ブロック共重合体組成物、ブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物は、そのままであるいは着色して通常の熱可塑性樹脂と同様の加工手段によって成形し、広範な用途に使用できる。例えば、射出成形、吹込成形などによって成形し、OA機器部品、日用品、食品、雑貨、弱電部品等の容器に使用することができる。特に、熱収縮性フィルム及びラミネート用フィルム等の薄いフィルム、食品・弱電部品等のプリスタークース等の透明シートとして好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

実施例及び比較例において用いたブロック共重合体の物性は次の方法で測定した。

(1) MFR

JIS K-6870に基づき、G条件（温度200℃、荷重5Kg）で測定した。

(2) ショートセグメント率

ブロック共重合体のジクロロメタン溶液にオゾン(O_3)濃度1.5%の酸素を150ml/分で通過させて酸化分解し、得られたオゾニドを、水素化アルミニウムリチウムを混合したジエチルエーテル中に滴下して還元した後、純水を滴下して加水分解し、炭酸カリウムを添加し、塩析、濾過を行うことにより得られたビニル芳香族炭化水素成分のGPC測定を行い、得られたピークの面積比を算出することにより得た（田中康之、佐藤寿弥、仲二見泰伸「高分子学会予稿集」29、2051頁、1980年、日本国、を参照）。なおオゾン発生機は日本国日本オゾン（株）製OT-31R-2型を用い、GPC測定は、クロロホルムを溶媒とし、カ

ラムは流れ方向に日本国島津製作所製 shimpack H
SG-
40H、shimpack GPC-802、
shimpack GPC-801を用いて測定した。

実施例及び比較例において行った測定及び評価は次の通りである。

(1) 热安定性

表3及び表4に示した安定剤を添加したブロック共重合体(但し、表3及び表4に示したスチレン系樹脂は含まない)を窒素雰囲気下で230℃の温度に加熱し、60分間静置した。このブロック共重合体を加熱・静置前後にゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で分析し、加熱・静置前の分析で得られたGPCチャートと加熱・静置後の分析で得られたGPCチャート(上記2つのGPCチャートの面積は同一)を重ね合わた。この際、上記の加熱によりブロック共重合体の分子量分布が広がり、加熱・静置後の分析で得られたGPCチャートにおけるピークの幅が、加熱前のものと比較して広がるため、上記2つのGPCチャートにおけるピークが重ならない領域が生じる。このピークが重ならない領域のうち低分子量側の部分の面積の、ピーク全体の面積(上記2つのGPCチャートそれぞれにおけるピーク全体の

面積は同一)に対する比を低分子量成分比率(重量%で表す)とし、上記のピークが重ならない領域のうち高分子量側の部分の面積の、ピーク全体の面積に対する比を高分子量成分比率(重量%で表す)とした。

なお、低分子量成分比率が高いほどポリマー鎖切断が多いことを示し、高分子量成分比率が高いほどポリマー鎖架橋が多いことを示す。

(2) 面衝撃強度(耐衝撃性の目安)

重錐形状を半径1/2インチとした以外はASTMD-1709に準拠して23°Cで測定し、50%破壊値を求めた。

(3) 引張弾性率(剛性の目安)及び破断伸び
引張速度5mm/minでシートの押出方向およびその直角方向について測定した。試験片は幅を12.7mm、標線間を50mmとした。

(4) 曇り値(Haze)

シート表面に流動パラフィンを塗布し、ASTM D1003に準拠して測定した。

(5) フィッシュアイ(FE)

ブロック共重合体組成物またはブロック共重合体/スチレ

ン系樹脂組成物を 40 mm シート押出機（スクリューの径が 40 mm であるシート押出機）を用いて押出温度 235 °C の条件で押し出すことにより、厚さ 0.3 mm のシートを 6 時間連続成形した。運転開始 5 分後と 6 時間後とにおける、シート面積 300 cm²あたりの 0.5 mm 以上の FE の個数の差を数えた。判定基準は次の通りである。

○：差が 50 個未満である。

△：差が 50 ~ 100 個である。

×：差が 100 個を超える。

(6) 80 °C 収縮率（低温収縮性の目安）

熱収縮性フィルム（実施例 16 及び 17 に記載するように、ブロック共重合体／スチレン樹脂組成物からなる厚さ 0.25 mm のシートをテンター延伸機（tenter）で押出方向の直角方向に 104 °C で 5 倍に一軸延伸することにより得られた厚さ約 60 μm の延伸フィルム）を 80 °C の温水中に 5 分間浸漬し、次の式

$$80^{\circ}\text{C} \text{ 収縮率 (\%)} = \{ (L - L_1) / L \} \times 100$$

（ただし、L は 80 °C の温水中に浸漬する前の長さを表し、
L₁ は 80 °C の温水中に 5 分間浸漬した後の長さを表す。）

により算出した。

(7) 自然収縮率

3種類の熱収縮性フィルム（実施例16及び17に記載するように、ブロック共重合体／スチレン樹脂組成物からなる厚さ0.25mmのシートをテンター延伸機（tenter）で押出方向の直角方向にそれぞれ104℃、108℃、112℃で5倍に一軸延伸することにより得られた厚さ約60μmの延伸フィルム）の80℃収縮率を上記の方法で測定した。3種類の熱収縮性フィルムのそれぞれを35℃で5日間放置し、次の式で表されるNS値を求めた。

$$NS\text{ 値 }(\%) = \{ (L_2 - L_3) / L_2 \} \times 100$$

（ただし、 L_2 は放置前の長さを表し、 L_3 は5日間放置した後の長さを表す。）

80℃収縮率を横軸、NS値を縦軸として、80℃収縮率とNS値との関係をプロットし（3点をプロットする）、80℃収縮率とNS値との関係を表すグラフを作り、80℃収縮率が40%であるときのNS値をグラフから求め、その値を自然収縮率とした。

(8) 温水非融着性

熱収縮性フィルム（上記（6）項で用いたものと同様のフ

イルム) を直径約8cmのガラス瓶に巻き付け、70℃温水中に3本俵積みで5分間放置し、フィルムの融着状態を目視で判定した。判定基準は次の通りである。

- ◎：全く融着していない。
- ：融着はわずかで、すぐ離れる。
- ×：融着しており、すぐには離れない。

実施例、比較例に使用したスチレン系樹脂A-1～A-3を表1に示す。

A-1は、汎用ポリスチレン(日本国エー・アンド・エムスチレン(株)製)である。A-1のMFRは2.8であった。

スチレン系樹脂A-2(スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体)は、次のように製造した。

攪拌器付き10Lオートクレーブに、スチレン4.2kgとアクリル酸n-ブチル0.8kg及び同時にエチルベンゼン0.3kgと、MFRを調整するための1,1ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを1g仕込み、110℃で3時間、130℃で3時間、150℃で2時間重合した。重合圧力は1.5Kg/cm²Gであった。その後、ペント押出機で未反応スチレン、アクリル酸n-ブチル、エチルベンゼンを回収し、スチレン系樹脂A-2を得た。スチレン系樹脂A-2のMFRは3.0であった。

スチレン系樹脂 A - 3 (スチレン/アクリル酸 n - ブチル共重合体) は、表 1 に示す組成を用いた以外はスチレン系樹脂 A - 2 と同様の方法で製造した。スチレン系樹脂 A - 3 の MFR は 3.0 であった。

実施例、比較例に使用したブロック共重合体 B - 1 ~ B - 17 は、後述するように、シクロヘキサン溶媒中で n - ブチルリチウムを開始剤に用い、表 2 のポリマー構造欄に記載されている順序 (左端のブロックから、右端のブロックの方向に重合した)、量のモノマーを添加して重合し、さらに安定剤を添加することにより、安定剤を含む組成物の形で得た。B - 1 ~ B - 16 に添加された安定剤の種類と量は表 3 及び表 4 に示す通りである。また、B - 17 に添加された安定剤の種類と量は表 5 に示す通りである。

ブロック共重合体 B - 1 は以下のように製造した。ジャケット付き 30 リットル密閉反応器にイソプレン 6 重量部と 1, 3 - ブタジエン 2 重量部を 20 重量 % の濃度で含むシクロヘキサン溶液を仕込み、それに n - ブチルリチウム 0.085 重量部を添加し、反応器内を窒素ガスで置換して圧力を 3 ~ 5 Kg / cm² G に維持しながら 80 °C で 20 分間重合した。その後スチレン 21 重量部を 20 重量 % の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加して 80 °C で 20 分間重合し、その後イソプレン 3 重量部と 1, 3 - ブタジエン 1 重量部を 20 重量 % の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加して

80℃で10分間重合し、次にイソプレン11重量部と1,3-ブタジエン7重量部とスチレン5重量部を20重量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を30分間かけて連続的に添加しながら80℃で重合し、次にスチレン44重量部を20重量%の濃度で含むシクロヘキサン溶液を一度に添加して80℃で35分間重合した。その後、反応器中にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して5分間攪拌した後、安定剤を添加し、溶媒を除去することによって、安定剤を含む組成物の形でブロック共重合体B-1を得た。

ブロック共重合体B-2～B-4、B-6～B-10、B-12～17は、表2～5に示す組成を用いた以外は、ブロック共重合体B-1と同様の方法で製造した。また、ブロック共重合体B-5、B-11については、表2～4に示す組成を用い、メタノールを添加する前に四塩化ケイ素をn-ブチルリチウムに対して0.25倍モル添加したこと以外はB-1と同様の方法で製造した。

ブロック共重合体B-1～17のMFRは全て5～10の範囲内であった（安定剤を含む組成物について測定した）。

B-1～B-17のスチレン含有量（重量%）、ショートセグメント率（重量%）、ポリマー構造を表2に示す。

なお、ブロック共重合体B-1～B-17のショートセグメント率（重量%）については、安定剤を添加する前にサンプルをとって測定を行った。

実施例 1～15 及び比較例 1～4

表 3 及び表 4 に示す配合組成を有するブロック共重合体組成物及びブロック共重合体／スチレン樹脂組成物をそれぞれ 40 mm シート押出機を用いて押出温度 200 °C で押し出すことにより厚さ 0.25 mm のシートを成形し、引張弾性率、破断伸び、 Haze を上記の方法で測定した。また同条件で厚さ 0.6 mm のシートを成形し、面衝撃強度を上記の方法で測定した。また、上記の方法で F.E. を評価した。

結果を表 3 及び表 4 に示す。

実施例 16～17

表 5 に示す配合組成を有するブロック共重合体／スチレン樹脂組成物を 40 mm シート押出機を用いて押出温度 200 °C で押し出すことにより厚さ 0.25 mm のシートを成形した。

このシートをテンター延伸機で押出方向の直角方向に 104 °C で 5 倍に一軸延伸することにより、厚さ約 60 μm の延伸フィルム（熱収縮性フィルム）を得た。この熱収縮性フィルムの 80 °C 収縮率及び温水非融着性を上記の方法で測定した。

また、上記の厚さ 0.25 mm のシートをテンター延伸機で押出方向の直角方向に 108 °C, 112 °C で 5 倍に一軸延

伸することにより、厚さ約 $60\text{ }\mu\text{m}$ の延伸フィルム（熱収縮性フィルム）を得た。

このようにして得られた3種類の熱収縮性フィルムを用いて、自然収縮率を上記の方法で測定した。

結果を表5に示す。

表 1

A-1	A&Mポリスチレン685
A-2	スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体 (スチレン含量: 84重量%)
A-3	スチレン/アクリル酸n-ブチル共重合体 (スチレン含量: 78重量%)

表2

ポリマー構造 * 1			
	スチレン含量 (重量%)	イソブレン/1,3-ブタジエン重量比	ショット セメント率 (重量%)
B-1	70	67/33	3. 8
B-2	82	56/44	9. 5
B-3	76	71/29	17. 6
B-4	68	81/19	9. 1
B-5	73	63/37	10. 8
B-6	77	48/52	7. 8
B-7	72	86/14	4. 2
B-8	80	60/40	8. 9
B-9	77	61/39	10. 1
B-10	70	80/20	7. 1
B-11	72	71/29	8. 3
B-12	75	56/44	13. 1
B-13	57	23/77	0. 9
B-14	96	75/25	4. 2
B-15	70	17/83	31. 2
B-16	75	28/72	10. 6
B-17	73	78/22	28. 9
I/Sはイソブレン/スチレン共重合体ブロックを表し、I/B/Sは1,3-ブタジエン共重合体ブロックを表し、B/Sは1,3-ブタジエン/スチレン共重合体ブロックを表し、I/Bはイソブレン/1,3-ブタジエン共重合体ブロックを表し、Sはスチレンブロックを表し、Xは四塩化ケイ素の残基を表し、()内は組成量(重量%)を表す。			

* 1 : Iはイソブレンブロックを表し、I/Sはイソブレン/スチレン共重合体ブロックを表し、B/Sは1,3-ブタジエン共重合体ブロックを表し、B/B/Sは1,3-ブタジエン/スチレン共重合体ブロックを表し、I/B/Sはイソブレン/1,3-ブタジエン/スチレン共重合体ブロックを表し、Sはスチレンブロックを表し、Xは四塩化ケイ素の残基を表し、()内は組成量(重量%)を表す。

表3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
スチレン系樹脂の種類と量 (重量%) * 1	A-2 4.5	A-1 2.5	A-2 5.0	A-2 10/5.0	A-2 5.0	A-1 2.0	A-1/A-2 5/4.5	-
ブロック共重合体の種類と量 (重量%) * 1	B-1 5.5	B-2 7.5	B-3 5.0	B-4 4.0	B-5 5.0	B-6 8.0	B-1 5.0	B-2 1.0/0
安定剤の種類 * 2	A/D	A/B/C	A/C/F	A/D/E	A/B/F	D/F	A/D	A/B/C
安定剤の添加量 (重量部) * 3	A: 0. D: 0. 1	A: 0. B: 0. 2	A: 0. C: 0. 1	A: 1. D: 0. 3	A: 1. C: 0. 3	A: 0. B: 0. 5	D: 0. F: 0. 4	A: 0. B: 0. 2
高分子量成分比率(重量%)	0. 6	1. 0	0. 6	0. 5	0. 5	0. 6	1. 8	0. 6
低分子量成分比率(重量%)	0. 7	0. 5	0. 9	0. 3	0. 5	1. 0	0. 7	0. 5
引張弾性率 (kg f/cm ²) 直角方向	12500 11000	14600 13300	13400 11600	13200 12400	13800 12900	13700 13400	13100 11300	13600 12700
引張破断伸び (%) 直角方向	90 135	35 55	70 100	75 85	50 95	60 70	70 125	85 105
面衝撃強度 (kg·cm) 特性	100	70	80	80	60	65	85	90
Haze (%)	0. 7	1. 3	0. 7	0. 8	0. 7	1. 4	1. 0	0. 5
FE	○	○	○	○	△	○	○	○

* 1 : スチレン系樹脂とブロック共重合体との合計重量に対するスチレン系樹脂又はブロック共重合体の重量%

* 2 : 安定剤 A : 2-(1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ベンチルフェニル)エチル) -4,6-ジ-*t*-ベンチルフェニルアクリレート安定剤 B : 2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -4-メチルフェニルアクリレート

安定剤 C : 2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレノール

安定剤 D : ノ-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート安定剤 E : テトラキス[(メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン

安定剤 F : トリス-(ノニルフェニル)オクタエチルオクタエチルオクタエチルオクタエチル

* 3 : 安定剤の添加量は、ブロック共重合体1.0重量部に対する添加量。

表4

	実例9	実例10	実例11	実例12	実例13	実例14	実例15	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
スチレン系樹脂の種類と量 (重量%) * 1	A-2 4.5	A-1 2.0	A-2 5.5	A-2 6.0	A-2 5.5	A-1/A-2 1.0/1.0	-	A-1/A-2 1.0/4.0	A-1 9.5	A-2 4.5	A-1/A-2 3.0/3.0
ブロック共重合体の種類と量 (重量%) * 1	B-7 5.5	B-8 8.0	B-9 4.5	B-10 4.0	B-11 4.5	B-12 8.0	B-12 1.00	B-15 5.0	B-14 5.0	B-13 5.5	B-16 4.0
安定剤の種類 * 2	A/D/E A/B/F A/D	A/B/E A/B/F A/D	A/D/F A/C	A/D/F A/D	A/D/F A/C	A/D/F A/D	E/F	E/D	A/F	A/F	F
安定剤の添加量 (重量部) * 3	A:0.2 D:0.1 E:0.1	A:0.5 B:0.2 F:0.3	A:0.3 D:0.1 F:0.1	A:0.2 D:0.2 F:0.1	A:0.2 D:0.2 F:0.1	A:0.5 D:0.2 F:0.4	E:0.5 F:0.2 D:0.4	E:0.1 F:0.2 D:0.1	E:0.1 F:0.2 D:0.1	E:0.3 F:0.1	A:0.2 F:0.5
高分子量成分比率(重量%)	0.6	0.8	0.7	0.5	0.7	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8
低分子量成分比率(重量%)	0.9	0.3	0.9	0.4	0.6	0.9	0.9	1.3	3.2	1.0	2.9
引張弾性率 (kgf/cm ²)	12800 直角方向	14200 直角方向	13900 直角方向	13500 直角方向	14100 直角方向	13400 直角方向	12000 直角方向	8400 直角方向	27000 直角方向	10500 直角方向	15500 直角方向
シートの特性 破断伸び(%)	80 直角方向	40 直角方向	60 直角方向	70 直角方向	45 直角方向	65 直角方向	110 直角方向	150以上 直角方向	3以下 直角方向	150以上 直角方向	45
面衝撃強度(kg·cm)	135 直角方向	85 直角方向	80 直角方向	75 直角方向	75 直角方向	75 直角方向	155 直角方向	150以上 直角方向	3以下 直角方向	150以上 直角方向	60
Haze (%)	0.7	1.2	0.6	0.8	0.7	1.0	0.5	1.6	0.5	3.9	1.8
FE	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△

* 1 : スチレン系樹脂とブロック共重合体との合計重量に対するスチレン系樹脂又はブロック共重合体の重量%

* 2 : 安定剤A : 2-(1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ベンチルフェニル)エチル) -4,6-ジ-*t*-ベンチルフェニルアクリレート

安定剤B : 2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -4-メチルフェニルアクリレート

安定剤C : 2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレゾール

安定剤D : ロ-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

安定剤E : テトラキス[(メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン

安定剤F : トリス-(ノルフルエニル) フオスファイト

* 3 : 安定剤の添加量は、ブロック共重合体100重量部に対する添加量。

表5

		実施例16	実施例17
配合組成	ステレン系樹脂の種類と量 (重量%) *1	A-2 50	A-3 60
	ブロック共重合体の種類と量 (重量%) *1	B-17 50	B-3 40
	安定剤の種類 *2	A/D	A/C/F
安定剤	安定剤の添加量 (重量部) *3	A: 0.3 D: 0.1	A: 0.1 C: 0.1 F: 0.3
熱収縮性フィルムの	80℃収縮率 (%)	72	75
	自然収縮率 (%)	0.4	0.2
	温水非融着性	○	○

*1 : スチレン系樹脂とブロック共重合体との合計重量に対するスチレン系樹脂又はブロック共重合体の重量%

*2 : 安定剤A : 2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート

安定剤C : 2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール

安定剤D : n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

安定剤F : トリス-(ノニルフェニル)フォスファイト

*3 : 安定剤の添加量は、ブロック共重合体100重量部に対する添加量。

産業上の利用可能性

本発明のブロック共重合体、ブロック共重合体組成物、ブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物から得られるシートなどの成形品は、FE (fish eye) が少ない上に、剛性、伸び、耐衝撃性、透明性、熱収縮特性に優れている。したがって、本発明のブロック共重合体、ブロック共重合体組成物、ブロック共重合体／スチレン系樹脂組成物は、広範な用途に使用できる。例えば、射出成形、吹込成形などによって成形し、OA機器部品、日用品、食品、雑貨、弱電部品等の容器に使用することができる。特に、熱収縮性フィルム及びラミネート用フィルム等の薄いフィルム、食品・弱電部品等のプリスタークース等の透明シートとして好適に使用することができる。

請求の範囲

1. (S) ビニル芳香族炭化水素単量体単位の含有量が少なくとも 70 重量% である少なくとも 2 つの重合体ブロック、及び

(B) 次の重合体ブロック (a)、(b) 及び (c) :

(a) イソプレン単量体単位を含有する、またはイソプレン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック、

(b) 1, 3-ブタジエン単量体単位を含有する、または 1, 3-ブタジエン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック、及び

(c) イソプレン単量体単位及び 1, 3-ブタジエン単量体単位を含有する、またはイソプレン単量体単位、1, 3-ブタジエン単量体単位及びビニル芳香族炭化水素単量体単位を含有する重合体ブロック

但し、該重合体ブロック (a)、(b) 及び (c) それぞれのビニル芳香族炭化水素単量体単位含有量は 70 重量% 未満である、

より選ばれ、

次の (B-1) ~ (B-5) :

(B-1) 少なくとも 1 つの重合体ブロック (a)

及び少なくとも 1 つの重合体ブロック (b) の組合せ、

(B-2) 少なくとも 1 つの重合体ブロック (a)

及び少なくとも 1 つの重合体ブロック (c) の組合せ、

(B-3) 少なくとも 1 つの重合体ブロック (a)、

少なくとも 1 つの重合体ブロック (b) 及び少なくと

も 1 つの重合体ブロック (c) の組合せ、

(B-4) 少なくとも 1 つの重合体ブロック (b)

及び少なくとも 1 つの重合体ブロック (c) の組合せ、

及び

(B-5) 少なくとも 1 つの重合体ブロック (c)

単独

からなる群より選ばれる 1 つの系からなる 1 つまたは 2 つ以
上の重合体ブロック

を包含するブロック共重合体であって、

該ブロック共重合体における、ビニル芳香族炭化水素単量
体単位含有量が 60 ~ 95 重量%、イソプレン単量体単位及
び 1, 3-ブタジエン単量体単位の含有量の合計が 40 ~ 5
重量% であり、

該ブロック共重合体における、イソプレン単量体単位の 1,
3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が 45 / 55 ~ 9
7 / 3 の範囲であり、且つ、

該ブロック共重合体に含まれるビニル芳香族炭化水素単量
体単位の総重量に対する、1 ~ 3 個のビニル芳香族炭化水素

単量体単位からなる少なくとも1つのショートセグメントに含まれるビニル芳香族炭化水素単量体単位の重量%で定義される、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素単量体単位部分のショートセグメント率が0～30重量%であることを特徴とするブロック共重合体。

2. 該重合体ブロック（B）として、（B-5）少なくとも1つの重合体ブロック（c）単独を含むことを特徴とする、請求項1に記載のブロック共重合体。

3. 該重合体ブロック（B）として、（B-1）少なくとも1つの重合体ブロック（a）及び少なくとも1つの重合体ブロック（b）の組合せを含むことを特徴とする、請求項1に記載のブロック共重合体。

4. イソブレン単量体単位の1, 3-ブタジエン単量体単位に対する重量比が55/45～95/5の範囲にあることを特徴とする、請求項1に記載のブロック共重合体。

5. 該ショートセグメント率が1～25重量%の範囲であることを特徴とする、請求項1に記載のブロック共重合体。

6. 線状ブロック共重合体であることを特徴とする、請求項

1に記載のブロック共重合体。

7. 請求項1～6のいずれかに記載のブロック共重合体100重量部と、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-0-クレゾールからなる群より選ばれる少なくとも1種の安定剤0.05～3重量部とを含有するブロック共重合体組成物。

8. 請求項1～6のいずれかに記載のブロック共重合体10～99重量%とスチレン系樹脂90～1重量%とを含有するブロック共重合体/スチレン系樹脂組成物。

9. 請求項7に記載のブロック共重合体組成物とスチレン系樹脂とを含有するブロック共重合体/スチレン系樹脂組成物であって、該ブロック共重合体組成物中の該ブロック共重合体の該スチレン系樹脂に対する重量比が、10/90～99/1であることを特徴とする組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F297/04, C08L53/02, C08L25/04, C08K5/105, C08K5/3475

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F297/04, C08L53/02, C08L25/04, C08K5/105, C08K5/3475

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5096973 A (Huels Aktiengesellschaft), 17 March, 1992 (17.03.92), Claims & JP 01-229017 A Claims & EP 328774 A1 & AU 8929861 A & DE 3804547 A & FI 8900593 A & PT 89675 A & BR 8900599 A & ZA 8901051 A	1-9
A	JP 02-049014 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 February, 1990 (19.02.90), Claims; page 5, upper right column, line 7 to lower left column, line 1 (Family: none)	1-9
A	JP 06-279650 A (Nippon Elastomer K.K.), 04 October, 1994 (04.10.94), Claims; Par. Nos. [0026], [0028] (Family: none)	7-9
A	JP 10-298397 A (Kyodo Yakuhin K.K.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims (Family: none)	7-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 July, 2001 (24.07.01)Date of mailing of the international search report
07 August, 2001 (07.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08F 297/04, C08L 53/02, C08L 25/04, C08K 5/105,
C08K 5/3475

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08F 297/04, C08L 53/02, C08L 25/04, C08K 5/105,
C08K 5/3475

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5096973 A (Huels Aktiengesellschaft) 17. 3月. 1992 (17. 03. 92) 特許請求の範囲 & JP 01-229017 A、特許請求の範囲 & EP 328774 A1 & AU 8929861 A & DE 3804547 A & FI 8900593 A & PT 89675 A & BR 8900599 A & ZA 8901051 A	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 07. 01	国際調査報告の発送日 07.08.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原田 隆興 4J 9167 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 02-049014 A (旭化成工業株式会社) 19. 2月. 1990 (19. 02. 90) 特許請求の範囲、第5頁右上欄第7行ー左下欄第1行 ファミリーなし	1-9
A	JP 06-279650 A (日本エラストマー株式会社) 4. 10月. 1994 (04. 10. 94) 特許請求の範囲、段落0026、段落0028 ファミリーなし	7-9
A	JP 10-298397 A (共同薬品株式会社) 10. 11月. 1998 (10. 11. 98) 特許請求の範囲 ファミリーなし	7-9

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(P C T 18条、P C T 規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 101-1012	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 4 4 0 9	国際出願日 (日.月.年) 25.05.01	優先日 (日.月.年) 25.05.00	
出願人(氏名又は名称) 旭化成株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(P C T 18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が提出時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものを承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(P C T 規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

'Int. Cl' C08F297/04, C08L53/02, C08L25/04, C08K5/105,
C08K5/3475

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08F297/04, C08L53/02, C08L25/04, C08K5/105,
C08K5/3475

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5096973 A (Huels Aktiengesellschaft) 17. 3月. 1992 (17. 03. 92) 特許請求の範囲 & JP 01-229017 A、特許請求の範囲 & EP 328774 A1 & AU 8929861 A & DE 3804547 A & FI 8900593 A & PT 89675 A & BR 8900599 A & ZA 8901051 A	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 07. 01

国際調査報告の発送日

07.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

4 J

9167



電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 02-049014 A (旭化成工業株式会社) 19. 2月. 1990 (19. 02. 90) 特許請求の範囲、第5頁右上欄第7行ー左下欄第1行 ファミリーなし	1-9
A	JP 06-279650 A (日本エラストマー株式会社) 4. 10月. 1994 (04. 10. 94) 特許請求の範囲、段落0026、段落0028 ファミリーなし	7-9
A	JP 10-298397 A (共同薬品株式会社) 10. 11月. 1998 (10. 11. 98) 特許請求の範囲 ファミリーなし	7-9

